

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06258780  
PUBLICATION DATE : 16-09-94

APPLICATION DATE : 04-03-93  
APPLICATION NUMBER : 05043867

APPLICANT : KONICA CORP;

INVENTOR : GOEN KAZUYOSHI;

INT.CL. : G03C 5/26 G03C 1/04 G03C 5/305

TITLE : PROCESSING METHOD FOR SILVER HALIDE PHOTOGRAPHING SENSITIVE MATERIAL

ABSTRACT : PURPOSE: To provide the processing method for a silver halide photographic sensitive material with which a highly sensitive picture having no development processing unevenness is obtainable causing no silver sludge when the material is processed using a automatic developing machine.

CONSTITUTION: In the method processing the silver halide photographic sensitive material containing the hydrophilic colloidal layer containing a supporting body and at least one layer of photosensitive silver halide emulsion using the automatic developing machine, the polymer latex whose at least one part is polymerized in a solvent containing gelatin in the polymerization reaction of the polymer, is contained in the emulsion layer and/or protective layer, and the developer containing at least one silver sludge preventing agent is replenished as the developer used at the developing stage of the automatic developing machine.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-258780

(43) 公開日 平成6年(1994)9月16日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 C 5/26

1/04

5/305

識別記号

5 0 1

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平5-43867

(22) 出願日 平成5年(1993)3月4日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 午菴 一賀

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法

(57) 【要約】

【構成】 支持体と少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤を含む親水性コロイド層を含有するハロゲン化銀写真感光材料を自動現像機を用いて処理する方法において、該乳剤層中及び／または保護層中に、ポリマーの重合反応の少なくとも一部がゼラチンを含有する溶媒中で行われたポリマーラテックスを含有し、かつ自動現像機の現像工程に用いる現像液として銀スラッジ防止剤の少なくとも一つを含有する現像液を補充して用いることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法により達成。

【効果】 自動現像機を用いて処理するとき、銀スラッジの発生がなく、高感度で現像処理ムラのない画像が得られるハロゲン化銀写真感光材料の処理方法の提供。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体と、少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤を含む親水性コロイド層を含有するハロゲン化銀写真感光材料を自動現像機を用いて処理する方法において、該乳剤層中及び／または保護層中に、ポリマーの重合反応の少なくとも一部がゼラチンを含有する溶媒中で行われたポリマーラテックスを含有し、かつ自動現像機の現像工程に用いる現像液として銀スラッジ防止剤の少なくとも一つを含有する現像液を補充して用いることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法に関し、詳しくは自動現像機を用いて処理するときに、銀スラッジの発生がなく、高感度で処理ムラの少ない画像が得られるハロゲン化銀写真感光材料の処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 写真用現像液の酸化防止剤として用いられている亜硫酸ナトリウムや亜硫酸カリウムなどの亜硫酸塩は、ハロゲン化銀に対して溶解作用を有している。そのため感光材料を処理すると亜硫酸塩との銀錯塩が多量に生成され現像液中に溶出される。溶出した銀錯塩は主薬によって容易に還元され、いわゆる銀スラッジと言われる析出銀を蓄積する。この銀スラッジは、自現機による連続処理に於いては現像液中に浮遊してフィルム上に付着したり、自現機のローラやベルトに付着する。そのため搬送されるフィルム上に、黄褐色を呈した筋状の汚れや傷が発生するなどの重大な障害を招くことがある。

【0003】 特に近年、環境保全上から写真用処理液の補充量を低減しているために、現像機浴槽内での処理液滞留時間が長くなってきている。そのため蓄積される銀スラッジ量も従来に比して増大しているのが現状である。

【0004】 従来より銀スラッジ防止を意図した技術としては数多く報告されており、例えばチオウラシル類を用いた特開昭58-114035号、メルカプト安息香酸類を用いた英国特許第1144481号、脂肪族メルカプトカルボン酸類を用いた特公昭47-14953号、ジスルフィド類を用いた特開平3-51844号、硫黄含有の $\alpha$ -アミノ酸類を用いた特開昭48-26136号、さらには種々のメルカプトアゾール類など数多く開示されており、これらはいずれも水溶性銀塩を形成し易い化合物が挙げられている。

【0005】 しかしながら、これら従来技術の多くは以下のような欠点を有するものが多く、実用上から満足できるものは少なかった。

【0006】 即ち（1）現像液中で空気酸化によりスラッジ防止効果を減少する

（2）スラッジ防止効果を得るには多量の使用が必要

（3）多量に使用するとフィルムの感度、ガンマを劣化

（4）不快臭を発生する。又処理液用としては高価などが挙げられ、これらをクリアした新たな技術の開発が強く望まれていた。

【0007】 特願平4-92947号にはアセチルペニシラミン類を含有する現像液を使用することにより、現像液補充量を低減しても感度及び最高濃度の低下を伴わず、銀スラッジ防止効果を有する技術が示されているが、一方現像ムラが発生してしまうという欠点があり、必ずしも満足できるものではない。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 上記のような問題に対して本発明の課題は、自動現像機を用いて処理するときに、銀スラッジの発生がなく、高感度で現像処理ムラの少ない画像が得られるハロゲン化銀写真感光材料の処理方法を提供するものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記課題は、支持体と少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤を含む親水性コロイド層を含有するハロゲン化銀写真感光材料を自動現像機を用いて処理する方法において、該乳剤層中及び／または保護層中に、ポリマーの重合反応の少なくとも一部がゼラチンを含有する溶媒中で行われたポリマーラテックスを含有し、かつ自動現像機の現像工程に用いる現像液として銀スラッジ防止剤の少なくとも一つを含有する現像液を補充して用いることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法により達成される。

## 【0010】 以下、本発明について具体的に説明する。

【0011】 ハロゲン化銀粒子は一般に、該粒子を含有するハロゲン化銀乳剤の形で製造され、使用される。本発明に用いられるハロゲン化銀粒子の形状は任意であり、例えば、球状でも、また、平板状であってもよい。好ましくは全投影面積の50%以上が厚さ0.3 $\mu$ m未満かつ粒子直径/粒子厚さの比が2:1以上である単分散の双晶粒子であり、より好ましくは全投影面積の50%以上が厚さ0.2 $\mu$ m未満かつ粒子直径/粒子厚さの比が5:1~8:1である単分散の双晶粒子である。

【0012】 本発明において、粒径とは、粒子の投影像を同面積の円像に換算したときの直径である。粒子厚さとは、平板状粒子の互いに対向する2つの主平面間の距離を言う。粒子の投影面積は、この粒子面積の和から求めることができる。全投影面積及び粒子直径を求めるための投影面積は、いずれも、粒子の重なりが生じない程度に試料台上に分布されたハロゲン化銀結晶サンプルを、電子顕微鏡で1万倍~5万倍に拡大して撮影し、そのプリント上の粒子直径又は投影時の面積を実測することによって得ることができる。（測定個数は無差別に1000個以上あることとする。）粒子の厚さは電子顕微鏡に

よって試料を斜めから観察することにより得ることができる。

【0013】本発明の特に好ましい高度の単分散乳剤は  
(粒径標準偏差) / (平均粒径) × 100 = (分布の広さ) (%)

によって定義した分布の広さが30%以下のものであり、更に好ましくは20%以下のものである。ここに粒径測定方法は前述の測定方法に従うものとし、平均粒径は単純平均とする。

【0014】(平均粒径) =  $\sum d_i n_i / \sum n_i$

単分散乳剤を得る方法としては、種粒子を含むゼラチン溶液中に、水溶性銀塩溶液と水溶性ハライド溶液をpAg及びpHの制御下ダブルジェット法によって得る方法があり、このような手段を用いることができる。添加速度の決定に当たっては、特開昭54-48521号、同58-49938号を参考にできる。

【0015】本発明において、双晶とは、一つの粒子内に一つ以上の双晶面を有するハロゲン化銀結晶を意味する。双晶の形態の分類はクラインとモイザーによる報文「ホトグラフィシェ・コレスポンデント」(Photographische Korrespondenz)99巻99頁、同100巻57頁に詳しく述べられている。双晶の二つ以上の双晶面は互いに平行であっても平行でなくてもよい。双晶面は、直接電子顕微鏡で観察できることができるが、ハロゲン化銀を樹脂中に分散して固め超薄切片試料として断面から観察することもできる。

【0016】本発明に係るハロゲン化銀乳剤を構成する上記ハロゲン化銀双晶粒子は、主として2枚以上の平行な双晶面を有するものであることが好ましく、より好ましくは偶数枚、特に好ましくは2枚の双晶面を有するものである。

【0017】ここで、主として2枚以上の平行な双晶面を有する双晶から成るとは、2枚以上の平行な双晶面を有する双晶粒子数が大粒径粒子から数えたとき個数にして50%以上、好ましくは60%以上、特に好ましくは70%以上の場合である。

【0018】本発明における単分散双晶とは、該双晶粒子の粒径の分布の広さが30%以下のものであり、更に好ましくは20%以下のものである。

【0019】本発明のハロゲン化銀乳剤中のハロゲン化銀粒子内のハロゲン分布に関しては、均一組成でも、内部と外部が異なるハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造(コア/シェル構造)をなしていてもよい。

【0020】本発明において用いるハロゲン化銀乳剤の形成は、あらかじめ形成させておいたハロゲン化銀乳剤を稀乳剤として用いて、それから更に粒子を成長させる方法による。また、本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれの方法をとってもよいが、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としてはダブルジェット法(同時混合

法)を用いる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

【0021】本発明の実施に際して用いられるハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了後に、適当な方法によって化学増感に適するpAgイオン濃度にするることができる。例えば凝集法やヌードル水洗法など、リサーチ・ディスクロージャー17643号(Research Disclosure 17643号)記載の方法で行うことができる。

【0022】化学増感する場合は、通常のイオウ増感、還元増感、貴金属増感及びそれらの組み合わせが用いられる。さらに具体的な化学増感剤としては、アリルチオカルバミド(Allyl thio-carbamide)、チオ尿素、チオサルフェート、チオエーテルやシスチンなどの硫黄増感剤；ポタシウムクロロオーレート、オーラスチオサルフェートやポタシウムクロロパラデート(Potassium chloro palladate)などの貴金属増感剤；塩化スズ、フェニルヒドラジンやレタクトンなどの還元増感剤などを挙げることができる。

【0023】本発明の実施に際して用いられる写真乳剤は、シアニン色素類その他によって分光増感されてもよい。増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組み合わせを用いてもよく、増感色素の組み合わせは特に強色増感の目的でしばしば用いられる。

【0024】本発明に用いる写真乳剤中には、各種の親水性コロイドを結合剤として使用することができる。この目的に用いられるコロイドとしては、例えばゼラチン、コロイド状アルブミン、ポリサッカライド、セルローズ誘導体、合成樹脂、例えばポリビニルアルコール誘導体を含むポリビニル化合物、アクリルアミドポリマー等、一般に写真分野で使用される親水性コロイドを挙げることができる。

【0025】通常のラテックスは、界面活性剤によって水系分散されているが、本発明に用いることのできるラテックスは、ポリマーラテックス結合しているゼラチンによって分散安定化されていることを特徴とする。ラテックスを構成するポリマーとゼラチンが何等かの結合をもっている。この場合、ポリマーとゼラチンは直接結合していてもよいし、架橋剤を介して結合していてもよい。このため、ラテックスを構成するモノマーには、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、エポキシ基、水酸基、アルデヒド基、オキサゾリン基、エーテル基、エステル基、メチロール基、シアノ基、アセチル基、不飽和炭素結合等の反応性基をもつものが含まれていることが望ましい。架橋剤を使用する場合には、通常のゼラチンの架橋剤として用いられているものを用いることができる。例えばアルデヒド系、グリコール系、トリアジン系、エポキシ系、ビニルスルホン系、オキサゾ

リン系、メタクリル系、アクリル系等の架橋剤を用いることができる。

【0026】本発明で使用されるポリマーラテックスとは、ポリマーの重合反応の少なくとも一部が、少なくともゼラチンを含有する溶媒中で行われることを特徴とする。合成時（最終的にラテックスとして得られたもの）のゼラチンとポリマーの重量比はGel/Poly=1/100~2/1が好ましく、特に好ましくは1/50~1/2である。

【0027】本発明の効果はラテックスのポリマー成分の添加量が、該ラテックスを添加した層中のゼラチンに対して20%以上になるときに好ましい結果を与える。ポリマーの添加量は0.05~5g/m<sup>2</sup>、特に好ましくは0.1~2.5g/m<sup>2</sup>である。さらに本発明はラテックスの粒径が0.3μm以下であることが好ましい。特に好ましい粒径は0.01~0.27μmである。

【0028】本発明の写真感光材料に含有せしめられるポリマーラテックスのモノマーの構成としては、例えば米国特許第2,772,166号、同3,325,286号、同3,411,911号、同3,311,912号、同3,525,620号、リサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure）誌No.195 19551（1980年7月）等に記載されている、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン等のビニル重合体の水和物等がある。

【0029】本発明のゼラチンとラテックスの結合に用いるゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか酸処理ゼラチン、ピュレチン・オブ・ソサエティ・オブ・ジャパン（Bull. Soc. Sci. Phot. Japan）No.16, 30頁（1966）に記載されたような酸処理ゼラチンを用いてもよく、又ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。ゼラチン誘導体としては、ゼラチンに例えば酸ハライド、酸無水物、イソシアナート類、プロモ酢酸、アルカンサルトリオン類、ビニルスルホンアミド類、マレインイミド化合物類、ポリアルキレオンキシド類、エポキシ化合物類等種々の化合物を反応させて得られるものが用いられる。その具体例は米国特許第2,614,928号、同3,132,945号、同3,186,846号、同3,312,553号、英国特許第861,414号、同1,033,189号、同1,005,784号、特公昭42-26845号等に記載されている。

【0030】蛋白質としては、アルブミン、カゼイン、セルロース誘導体としてはヒドロキシエチルセルロー

ス、カルボキシメチルセルロース、セルロースの硫酸エステル、又は糖誘導体としてはアルギン酸ソーダ、澱粉誘導体をゼラチンと併用してもよい。

【0031】本発明に用いられるゼラチンと結合したポリマーラテックスは、少なくとも1層の親水性コロイド層に添加されていけばよいが、感光性親水性コロイド層及び感光性親水性コロイド層側の非感光性親水性コロイド層層中に添加されたほうが好ましい結果が得られる。支持体に対し片面にのみ含有されていてもよいし、また両面に含有されていてもよい。本発明ラテックスを添加した及び／又はしない層には従来公知のラテックスを添加してもよい。支持体に対し両面に含有せしめられる場合、各々の面の含有せしめられるポリマーラテックスの種類及び／又は量は同じであってもまた異なってもよい。本発明に用いることができるラテックスの具体例としては、特願平3-117519号に記載されたL-1~L-26の化合物を好ましく使用できる。勿論、ここに示すラテックスの具体例は使用されるラテックスの（組成比のみならず）構成成分が、これらの具体例に限定されないことは言うまでもない。

【0032】本発明は現像液中に一般的に知られている銀スラッジ防止剤を使用できる。例えば、英国特許第940169号（2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール類）、米国特許第3,173,789号（2-メルカプト-1,3,4-オキサジアゾール類あるいは1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）、米国特許第3,318,701号（DL-6,8-ジチオオクタン酸）、英国特許第1144481号（o-メルカプト安息香酸）、特公昭47-14953号（脂肪族メルカプトカルボン酸）、J. Photogr. Sci., 13, 233（1965）（L-チアゾリン-4-カルボン酸）、特開平3-51844号（ジスルフィド化合物）、Photogr. Sci. Eng., 20, 220（1976）（2-ベンゾオキサゾールチオール、2-ベンゾイミダゾールチオール）、特開昭55-95947号（アセチレングリコール類）、特開昭56-72441号（2-メルカプトベンゾチアゾール-5-スルホン酸）、特開昭58-114035号（チオウラシル類）等に表示されている化合物を使用することができる。

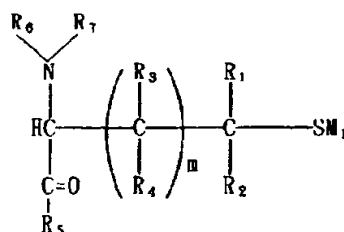
【0033】特に好ましくは下記一般式〔1〕または一般式〔2〕で表される化合物を用いることができる。

【0034】

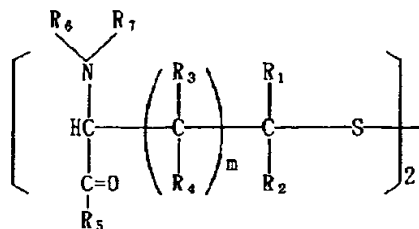
〔化1〕



## 一般式 [ 1 ]



## 一般式 [ 2 ]



【0035】〔式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は水素原子、炭素数1～3までのアルキル基を表す。但し $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ は同時に水素原子になることはない。 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ は水素原子、炭素数1～3までのアルキル基を表し、 $\text{R}_5$ は水酸基、アミノ基又は炭素数1～3までのアルキル基を表す。 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ は水素原子、炭素数1～5までのアルキル基、炭素数18までのアシル基又は $-\text{COOM}_2$ 基を表す。但し $\text{R}_6$ と $\text{R}_7$ は同時に水素原子になることはない。 $\text{M}_1$ は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基を表す。 $\text{M}_2$ は水素原子、炭素数1～4までのアルキル基、アルカリ金属原子、アリール基、炭素数15までのアラルキル基を表す。 $m$ は0、1又は2を表す。〕一般式〔1〕又は一般式〔2〕で表される化合物において炭素数1～4までのアルキル基とは、例えばメチル、エチル、プロピル又はブチル基などが挙げられる。

【0036】炭素数18までのアシル基とは、例えばアセ

チル基、ベンゾイル基などが挙げられ、炭素数15までのアラルキル基とは、例えばベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。アリール基とはフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。又、 $\text{M}_1$ のアルカリ金属原子としては、例えばナトリウムイオン、カリウムイオンなどである。

【0037】これら上記の化合物は種々の合成法が知られているが、例えばアミノ酸合成法として知られているシュトレッカーアミノ酸合成法を用いてもよく、アミノ酸のアセチル化は水溶液中でアルカリと無水酢酸を交互に添加して行う。

【0038】次に本発明に用いられる一般式〔1〕及び一般式〔2〕で表される化合物の具体例を示す。勿論、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0039】

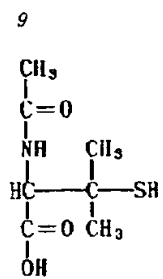
〔化2〕

(6)

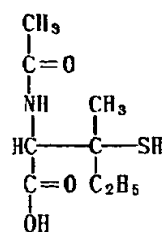
特開平6-258780

10

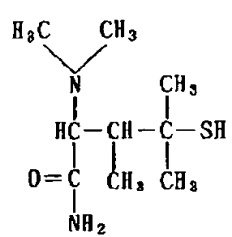
1



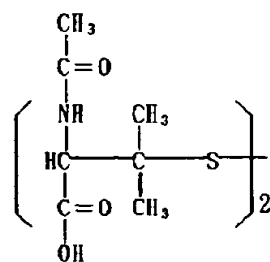
2



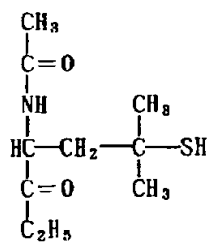
3



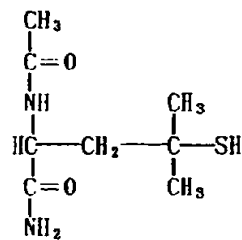
4



5

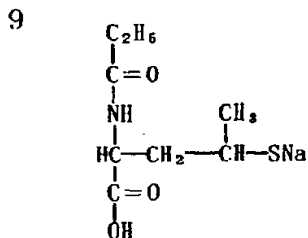
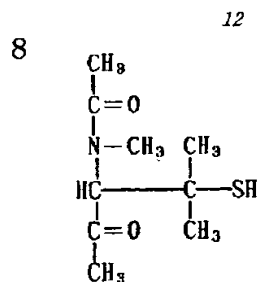
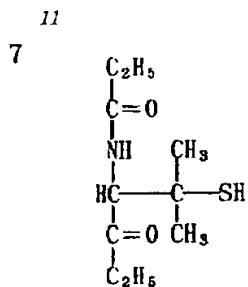


6



[0040]

[化3]



【0041】本発明のこれらの化合物は、それぞれ単独又は組み合わせて用いてもよい。又、一般式〔1〕と一般式〔2〕の化合物を少なくとも1種以上組み合わせて用いてもよい。本発明に用いられる一般式〔1〕及び一般式〔2〕の化合物の添加量は、現像液 1リットル当たり  $1 \times 10^{-5}$  モル～ $3 \times 10^{-2}$  モルで、好ましくは  $1 \times 10^{-4}$  モル～ $1 \times 10^{-2}$  モルの濃度で使用される。これらの化合物を含有する現像液の補充量は、感光材料や自現機の種類などにより様でないが通常感光材料 1リットル当たり 0.05～0.65リットルで特に好ましくは 0.10～0.35リットルである。

【0042】本発明のハロゲン化銀感光材料は、その塗布液中に通常用いられる写真用硬膜剤、例えばアルデヒド系、アジリジン系（例えばP.B.レポート19,921、米国特許第2,950,197号、同第2,964,404号、同第2,983,611号、同第3,271,175号の各明細書、特公昭46-40898号、特開昭51-91315号の各公報に記載のもの）、イソオキサゾール系（例えば米国特許第331,609号明細書に記載のもの）、エポキシ系（例えば米国特許第3,047,394号、西独特許第1,085,663号、英国特許第1,033,518号の各明細書、特公昭48-35495号公報に記載のもの）、ビニルスルホン系（例えばP.B.レポート19,920、西独特許第1,00,942号、英国特許第1,251,091号、特公昭49-13563号、特開昭51-91315号、米国特許第353,964号、同第3,490,911号の各明細書に記載のもの）、アクリロイル系（例えば特公昭53-778号、米国特許第3,640,720号の各明細書に記載のもの）、カルボジイミド系（例えば米国特許第2,938,892号明細書、特公昭46-38715号公報に記載のもの）

の）、その他マレイミド系、アセチレン系、メタンスルホン酸エステル系、トリアジン系、高分子型の硬膜剤が使用できる。また、増粘剤として例えば米国特許第3,167,410号、ベルギー特許第558,143号の各明細書に記載のもの、ゼラチン可塑剤としてポリオール類（例えば米国特許第2,960,404号明細書、特公昭43-4939号、特開昭48-63715号の各公報のもの）、さらにはラテックス類として米国特許第766,979号、フランス特許第1,395,544号の各明細書、特公昭48-43125号公報に記載されるもの、マッ剤として英国特許第1,221,980号明細書に記載のものなどを用いることができる。

【0043】また、本発明のハロゲン化銀写真感光材料の構成要素層中には、所望の塗布助剤を用いることができ、例えばサポニン或いはスルホコハク酸系界面活性剤として例えば英国特許第548,532号、特公昭52-25246号の各明細書、あるいはアニオン性界面活性剤として例えば特公昭43-18166号公報、米国特許第3,514,293号、フランス特許第2,025,688号の各明細書、特公昭43-10247号公報に記載のものが使用できる。

【0044】上記の写真乳剤には感光材料の製造工程、保存中或いは処理中の感度低下やカブリの発生を防ぐために種々の化合物を添加することができる。それらの化合物は4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン、3-メチル-ベンゾチアゾール、1-フェニル-3-メルカプトテトラゾールをはじめ、多くの複素環化合物、含水銀化合物、メルカプト化合物、金属塩類など極めて多くの化合物が古くから知られている。

【0045】使用できる化合物の一例は、ケイ・ミース

(K. Mees) 著ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス(The Theory of the Photographic Process) (第3版、1966年)に原文を挙げて記されているほか、特開昭49-81024号、同50-6306号、同50-19429号、米国特許3,850,639号に記載されているような当業界でよく知られたカブリ防止剤はいずれも用いることができる。

【0046】その他、本発明の実施に際しては、写真技術において用いられる各種の技術を適用することができる。

【0047】本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法は、現像、定着、水洗(又は安定化)及び乾燥の工程を含む自動現像機で処理されるとき、現像から乾燥までの工程を90秒以内で完了させることが好ましい。

【0048】即ち、感光材料の先端が現像液に浸漬され始める時点から、処理工程を経て、同先端が乾燥ゾーンを出てくるまでの時間(いわゆるDry to Dryの時間)が90秒以内であること、より好ましくは、このDry to Dryの時間が60秒以内であることである。

【0049】定着温度及び時間は約20℃～50℃で6秒～20秒が好ましく、30℃～40℃で6秒～15秒がより好まし\*

#### <溶液A>

オセインゼラチン	60.2g
蒸留水	20.0l
ポリイソプロピレナーポリエチレンオキシージコハク酸	
エステルナトリウム塩10%エタノール水溶液	5.6ml
KBr	26.8g
10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	144ml

#### <溶液B>

硝酸銀	1487.5g
蒸留水で	3500mlにする

#### <溶液C>

KBr	1029g
KI	29.3g
蒸留水で	3500mlにする

#### <溶液D>

1.75N KBr水溶液

35℃において、特公昭58-58288号、同58-58289号明細書に示される混合攪拌機を用いて、溶液Aに溶液B及び溶液Cの各々64.1mlを同時混合法により2分の時間を要して添加し、核形成を行った。

【0056】溶液B及び溶液Cの添加を停止した後、60分の時間を要して溶液Aの温度を60℃に上昇させ、再び溶液Bと溶液Cを同時混合法により、各々68.5ml/minの流量で50分間添加した。この間の銀電位(飽和銀塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定)を溶液Dを用いて+6mVになるように制御した。添加終了後3% KOHによってpHを6に合わせ、直ちに脱塩、水

#### <溶液A>

\*い。

【0050】本発明の現像液での現像時間は5秒～45秒で、好ましくは8秒～30秒である。現像温度は25～50℃が好ましく、30～40℃がより好ましい。

【0051】乾燥温度は、通常35～100℃、好ましくは40～80℃であり、熱風を吹きつけたり、遠赤外線による加熱手段が設けられた乾燥ゾーンが、自動現像機に設置されていてもよい。

【0052】又、自動現像機には前記現像、定着、水洗の各工程の間に、感光材料に水又は定着能を持たない酸性溶液のリンス液を付与する機構を備えた自動現像機(特開平3-264953号)を用いてもよい。さらに自動現像機には、現像液や定着液を調液できる装置を内蔵していてもよい。

【0053】

【実施例】以下本発明の実施例について説明する。なお、当然のことながら、本発明は以下述べる実施例により限定されるものではない。

【0054】実施例1

(平板状種乳剤の調製) 以下の方法により六角平板状種乳剤を作成した。

【0055】

#### 下記銀電位制御量

洗を行い種乳剤EM-Aとした。このように作成した種乳剤EM-Aは、ハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上が最大隣接辺比が1.0～2.0の六角平板粒子よりなり、六角平板の平均厚さ0.07μm、平均直径(円直径換算)は0.5μmであることが電子顕微鏡観察により判明した。

【0057】(単分散双晶乳剤の調製) 以下の4種類の溶液を用いて1.53モル% AgIを含有する本発明の単分散双晶沃臭化銀乳剤EM-1を作成した。

【0058】

15	16
オセインゼラチン	29.4g
ポリイソプロピレン-ポリエチレンオキシージコハク酸	
エステルナトリウム塩10%エタノール水溶液	2.5ml
種乳剤E M-A	0.588モル相当
蒸留水で	4800mlとする
<溶液B>	
硝酸銀	1404.2g
蒸留水で	2360mlとする
<溶液C>	
KBr	968g
KI	20.6g
蒸留水で	2360mlとする
<溶液D>	

## 1.75N KBr水溶液

60℃において、特公昭58-58288号、同58-58289号明細書に示される混合攪拌機を用いて、溶液Aに溶液B及び溶液Cの全量を同時混合法により21.26ml/minの流速で111分の時間を要し添加成長を行った。

【0059】この間の銀電位を溶液Dを用いて+25mVになるように制御した。

【0060】添加終了後、下記増感色素(A)及び(B)をハロゲン化銀1モル当たり各々300mg及び15mg添加した後、過剰な塩類を除去するため、デモール(花王アトラス社製)水溶液及び硫酸マグネシウム水溶液を用いて沈澱脱塩を行い、オセインゼラチン92.2gを含むゼラチン水溶液を加え2500mlとして、攪拌再分散した。

【0061】増感色素(A):5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ- (3-スルホプロピル) オキサカルボシアニン塩 無水物

増感色素(B):5,5'-ジ- (ブトキシカルボニル) -1,1'-ジエチル-3,3'-ジ- (4-スルホブチル) ベンゾイミダゾロカルボシアニン-ナトリウム塩 無水物

EM-1の粒子約3000個を電子顕微鏡により観察・測定し形状を分析したところ、平均粒子直径1.05μm、平均粒子厚さ0.25μm、分布の広さが18%であった。

【0062】(比較用ラテックスAの合成)水40リットルにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.01kg及び過硫酸アンモニウム0.05kgを加えた液に液温60℃で攪拌しつつ、窒素雰囲気下で(ア)スチレン3.0kg(イ)メチルメタクリレート3.0kg及び(ウ)エチルアクリレート3.2kg及び(エ)2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸0.8kgを1時間かけて添加、その後1.5時間攪拌後更に1時間水蒸気蒸留して残留モノマーを除去したのち、室温まで冷却してから、水酸化ナトリウムを用いてpHを6.0に調整した。得られたラテックス液は水で55kgに仕上げた。以上のようにして平均粒径0.11μmの単分散ラテックスを得た。

【0063】(ラテックスLx-8の合成)水60リットルにゼラチンを1.0kg、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.01kgおよび過硫酸アンモニウム0.05kgを加えた

## 下記銀電位制御量

液に液温60℃で攪拌しつつ、窒素雰囲気下で(ア)スチレン3.0kg(イ)メチルメタクリレート3.0kg及び(ウ)エチルアクリレート3.2kgの混合液及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩0.8kgを1時間かけて添加、その後1.5時間攪拌後、更に1時間水蒸気蒸留して残留モノマーを除去したのち、室温まで冷却してから、アンモニアを用いてpHを6.0に調整した。得られたラテックス液は水で75kgに仕上げた。

【0064】以上のようにして平均粒径0.1μmの単分散ラテックスを得た。

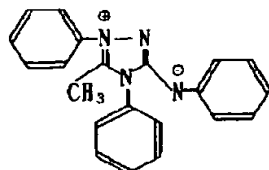
【0065】(ラテックスLx-17の合成)水40リットルにゼラチンを1.0kg、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.01kg及び過硫酸アンモニウム0.05kgを加えた液に液温80℃で攪拌しつつ、窒素雰囲気下で(ア)エチルアクリレート9.3kg(イ)エビクロルヒドリンとアクリル酸の反応物0.4kg、及び(ウ)アクリル酸0.3kgの混合物を1時間かけて添加、その後1.5時間攪拌後、ゼラチン1.0kgと過硫酸アンモニウム0.005kgを加えて1.5時間かけて攪拌、反応終了後更に1時間水蒸気蒸留して残留モノマーを除去したのち、室温まで冷却してから、アンモニアを用いてpHを6.0に調整した。得られたラテックス液は水で55kgに仕上げた。以上のようにして平均粒径0.12μmの単分散なラテックスを得た。

【0066】(試料の作成)それぞれの乳剤について50℃に保った状態で、増感色素(A)及び(B)をハロゲン化銀1モル当たり150mg及び15mg添加した後、チオシアン酸アンモニウム塩を銀1モル当たり $7.0 \times 10^{-1}$ モル、及び適当な量の塩化金酸とハイポを添加して化学熟成を行い、平均粒径0.06μmのAgI微粒子乳剤を $6 \times 10^{-4}$ モル/Ag1モル添加後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン $3 \times 10^{-2}$ モルで安定化した。

【0067】それぞれの乳剤には、後記の各種添加剤を加えた。

【0068】乳剤液(感光性ハロゲン化銀塗布液)に用いた添加剤は次のとおりである。添加量はハロゲン化銀

17  
1モル当たりの量で示す。  
【0069】



(10)

特開平6-258780

18

\* 【化4】

\*

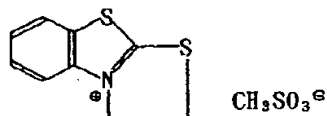
150mg

【0070】

t-ブチル-カテコール	400mg
ポリビニルピロリドン(分子量10,000)	1.0g
スチレン-無水マレイン酸共重合体	2.5g
トリメチロールプロパン	10g
ジエチレングリコール	5g
ニトロフェニル-トリフェニル-ホスホニウムクロリド	50mg
1,3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸アンモニウム	4g
2-メルカプトベンツイミダゾール-5-	
スルホン酸ナトリウム	1.5mg

【0071】

※ ※ 【化5】



70mg

【0072】

$n-C_4H_9OCH_2CH(OH)CH_2N(CH_2COOH)_2$  1g

また保護剤液に用いた添加剤は次のとおりである。添加 ★ 【0073】  
量はゼラチン1g当たりの量で示す。 ★

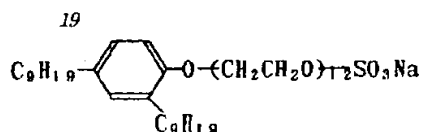
面積平均粒径7μmのポリメチルメタクリレート	
からなるマツト剤	7mg
コロイドシリカ(平均粒径0.013μm)	70mg
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジン	
ナトリウム塩	30mg
$(CH_2=CHSO_2-CH_2-)_2O$	36mg

【0074】

【化6】

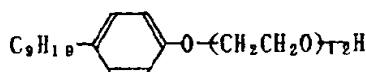
(11)

特開平6-258780

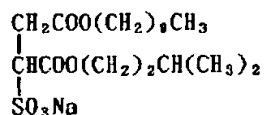


20

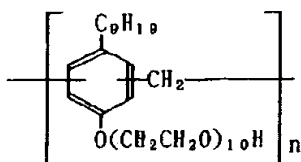
12mg



2mg

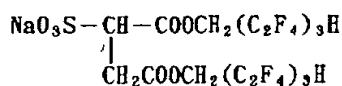


7mg



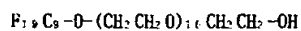
(nは2~5の混合物)

15mg



5mg

【0075】



3mg

得られた塗布液を厚さ180 $\mu\text{m}$ の下引き済みのブルーに着色したポリエチレンテレフタレートフィルムベース上に均一に塗布、乾燥した。

【0076】なお、写真乳剤層はゼラチン量として片面当たり2.0g/ $\text{m}^2$ 、塗布銀量は片面2.0g/ $\text{m}^2$ となるように、さらに保護層はゼラチン付き量として片面1.15g/ $\text{m}^2$ となるように、2台のスライドホッパー型コーターを用い毎

&lt;現像液処方&gt;

Part-A (12リットル仕上げ)

水酸化カリウム	450g
亜硫酸カリウム (50%溶液)	280g
ジエチレントラアミン5酢酸	120g
重炭酸水素ナトリウム	132g
5-メチルベンゾトリアゾール	1.2g
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	0.2g
ハイドロキノン	340g
水を加えて	5000mlに仕上げる。

【0079】

Part-B (12リットル仕上げ用)

水酢酸	170g
トリエチレングリコール	185g

(12)

特開平6-258780

21	22
1-フェニル-3-ピラゾリドン	22g
5-ニトロインダゾール	0.4g
スターター	
水酢酸	120g
臭化カリウム	225g
水を加えて	1000mlに仕上げる。

【0080】

&lt;定着液処方&gt;

Part-A (18リットル仕上用)

チオ硫酸アンモニウム (70wt/vol%)	6000g
亜硫酸ナトリウム	110g
酢酸ナトリウム・3水塩	450g
クエン酸ナトリウム	50g
グルコン酸	70g
1-(N,N-ジメチルアミノ)-エチル-5-	
メルカプトテトラゾール	18g

Part-B

硫酸アルミニウム	800g
----------	------

現像液の調製は水約5リットルにPart-A、Part-Bを同時添加し、攪拌溶解しながら水を加え12リットルに仕上げ水酢酸でpHを10.40に調整した。これを現像補充液とする。この現像補充液に対して前記のスターターを20ml/l添加しpHを10.26に調整し使用液とする。

【0081】定着液の調製は水約5リットルにPart-A、Part-Bを同時添加し、攪拌溶解しながら水を加え18リットルに仕上げ、硫酸とNaOHを用いてpHを4.4に調整した。これを定着補充液とする。

【0082】上記の現像液、定着液を基本組成として、表1～表4に示すように本発明に使用できる化合物及び比較化合物をそれぞれ添加した現像液を調製して現像処理した。

【0083】現像はローラ搬送型自動現像機SRX-502(コニカ(株)製)を用いてDryto Dry 45秒で行った。なお、現像35℃、定着33℃、水洗20℃、乾燥50℃で処理する。

【0084】処理した試料について以下の評価を行い、結果を表1～表4に示した。

【0085】〔感度の評価〕得られた試料を2枚のX線写真用蛍光増感紙KO-250ではさみ、管電圧：80kV、管電流：100mA、照射時間50msecでアルミウエッジを介して露光を行った後、前記自動現像機を用いて現像処理を行った。得られた試料について、ベース濃度+カブリ濃度+1.0の濃度を与えるのに要した曝射エネルギー量の逆数を求め、試料1の感度を100とした相対値で示した。

【0086】〔銀スラッジの評価〕次に、試料の全面が濃度1.0になるようにX線露光した現像用試料を、前記自動現像機で現像補充量及び現像する試料を表1～表4のように変化させ、定着液補充量は300cc/m<sup>2</sup>の条件下、1日70枚、30日間毎日現像処理した。その時に現像ラック、ローラーの汚れ及び壁面の汚れ、現像処理した試料を目視評価した。評価としては以下の4段階評価とした。

【0087】4：銀スラッジはほとんど見られず、ローラー及び壁面に全く汚れがない

3：現像液が濁り、処理槽壁面にわずかに汚れが見られた

2：銀スラッジが発生し、現像ラックを洗っても容易に汚れが落ちない

1：現像液槽に多量の銀スラッジが発生し、処理されるフィルムに付着し、画像汚染を生じた

〔現像ムラの評価〕試料の全面が濃度2.0±0.1になるようにX線露光した現像用試料を、前記自動現像機を用いて現像を行った。現像処理した試料を現像ムラの評価試料として目視評価した。評価としては以下の4段階評価とした。

【0088】4：現像ムラが認められない

3：現像ムラが若干発生しているが問題ない

2：現像ムラ発生多し

1：現像ムラ著しく発生

【0089】

〔表1〕



試料 No	乳剤層			保護層			現像液		感度	斑スラッシュ	系機ムラ	備考
	ラテックスのポリマー成分	ラテックスのポリマー成分	ラテックスのポリマー成分	ラテックスのポリマー成分	ラテックスのポリマー成分	ラテックスのポリマー成分	添加量 (mol/l)	濃度 (cc/m <sup>2</sup> )				
1	A	Lx-8	Lx-17	A	Lx-8	Lx-17	-	650	100	2	3	比較
2	-	-	-	-	-	-	-	325	100	1	2	比較
3	-	-	-	-	-	-	-	200	100	1	2	比較
4	-	-	-	-	-	-	化合物1	650	90	3	1	比較
5	-	-	-	-	-	-	化合物2	200	90	1	1	比較
6	-	-	-	-	-	-	化合物2	650	81	3	1	比較
7	-	-	-	-	-	-	化合物3	200	81	1	1	比較
8	-	-	-	-	-	-	化合物3	650	81	3	1	比較
9	-	-	-	-	-	-	化合物4	200	81	1	1	比較
10	-	-	-	-	-	-	化合物4	650	80	3	1	比較
11	-	-	-	-	-	-	化合物5	200	80	1	1	比較
12	-	-	-	-	-	-	化合物5	650	80	3	1	比較
13	-	-	-	-	-	-	No. 1	200	80	1	1	比較
14	-	-	-	-	-	-	No. 1	650	100	4	1	比較
15	-	-	-	-	-	-	No. 2	200	100	4	1	比較
16	-	-	-	-	-	-	No. 2	650	100	4	1	比較
17	-	-	-	-	-	-	No. 4	200	100	4	1	比較
18	-	-	-	-	-	-	No. 4	650	100	4	1	比較
19	-	-	-	-	-	-	No. 4	200	100	4	1	比較
20	0.7	-	-	-	-	-	-	650	100	2	3	比較

【0090】

【表2】

試料 No.	乳 剂 類			保 護 層			現 像 液		感 度	銀スラッシュ	現像ムラ	備 考
	ラテックスのポリマー成分 添加量(g/m <sup>2</sup> )			ラテックスのポリマー成分 添加量(g/m <sup>2</sup> )			添加化合物	添加量 (mol/l)				
	A	La-8	La-17	A	La-8	La-17						
21	0.7	-	-	-	-	-	-	-	100	1	2	比較
22	0.7	-	-	-	-	-	化合物1	0.0005	90	3	1	比較
23	0.7	-	-	-	-	-	化合物1	0.0005	200	1	1	比較
24	0.7	-	-	-	-	-	化合物3	0.0005	81	3	1	比較
25	0.7	-	-	-	-	-	化合物3	0.0005	200	1	1	比較
26	0.7	-	-	-	-	-	No. 1	0.0005	81	1	1	比較
27	0.7	-	-	-	-	-	No. 1	0.0005	100	4	1	比較
28	-	0.7	-	-	-	-	-	-	100	4	1	比較
29	-	0.7	-	-	-	-	-	-	100	2	3	比較
30	-	0.7	-	-	-	-	-	-	100	1	2	比較
31	-	0.7	-	-	-	-	化合物3	0.0005	650	4	3	本発明
32	-	0.7	-	-	-	-	化合物3	0.0005	100	3	3	本発明
33	-	0.7	-	-	-	-	No. 1	0.0005	650	4	4	本発明
34	-	0.7	-	-	-	-	No. 1	0.0005	200	4	4	本発明
35	-	0.7	-	-	-	-	No. 1	0.00025	650	4	4	本発明
36	-	0.7	-	-	-	-	No. 1	0.00025	200	4	4	本発明
37	-	0.7	-	-	-	-	No. 2	0.0005	650	4	4	本発明
38	-	-	0.7	-	-	-	-	-	100	2	3	比較
39	-	-	0.7	-	-	-	-	-	100	1	2	比較
40	-	-	0.7	-	-	-	化合物1	0.005	100	4	3	本発明

【0091】

【表3】

試料 No.	乳 剤 層			保 護 層			現 象 液			耐スラッジ	試験ムラ	備 考
	ラテックスのポリマー成分			ラテックスのポリマー成分			添加化合物	系比重 (mol/l)	縮水量 (cc/m <sup>2</sup> )			
	A	La-8	La-17	A	La-8	La-17						
41	-	-	0.7	-	-	-	化合物1	0.0005	200	3	3	本発明
42	-	-	0.7	-	-	-	化合物5	0.0005	650	4	3	本発明
43	-	-	0.7	-	-	-	化合物5	0.0005	200	3	3	本発明
44	-	-	0.7	-	-	-	No.1	0.0005	650	4	4	本発明
45	-	-	0.7	-	-	-	No.1	0.0005	200	4	4	本発明
46	-	-	0.7	-	-	-	No.2	0.0005	650	4	4	本発明
47	-	-	0.7	-	-	-	No.2	0.0005	200	4	4	本発明
48	-	-	0.7	-	-	-	No.4	0.0005	650	4	4	本発明
49	-	-	0.7	-	-	-	No.4	0.0005	200	4	4	本発明
50	-	-	0.7	-	-	-	No.6	0.0005	650	4	4	本発明
51	-	-	0.7	-	-	-	No.6	0.0005	200	4	4	本発明
52	-	-	-	0.7	-	-	化合物1	0.0005	650	3	1	比較
53	-	-	-	0.7	-	-	化合物1	0.0005	200	1	1	比較
54	-	-	-	0.7	-	-	No.1	0.0005	650	4	1	比較
55	-	-	-	0.7	-	-	No.1	0.0005	200	4	1	比較
56	-	-	-	-	0.7	-	-	-	650	2	3	比較
57	-	-	-	-	0.7	-	-	-	200	1	2	比較
58	-	-	-	-	0.7	-	化合物1	0.0005	650	4	3	本発明
59	-	-	-	-	0.7	-	化合物1	0.0005	200	3	3	本発明
60	-	-	-	-	0.7	-	化合物2	0.0005	650	4	3	本発明

【0092】

【表4】

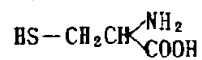
【化 7】

31

32

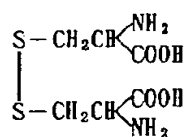
化合物 1

L-システイン (遊離塩基)



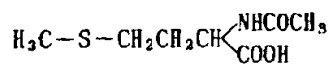
化合物 2

シスチン



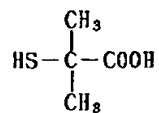
化合物 3

アセチルメチオニン



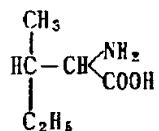
化合物 4

メルカプトイソ酪酸



化合物 5

イソロイシン



【0094】表1～表4の結果から、本発明の試料は、低補充の現像液であっても銀スラッジの発生を防止し、かつ高感度で現像処理ムラのない画像が得られることが分かる。

【0095】

【発明の効果】本発明により、自動現像機を用いて処理するときに、銀スラッジの発生がなく、高感度で現像処理ムラのない画像が得られるハロゲン化銀写真感光材料の処理方法を提供することができた。

THIS PAGE BLANK (USPTO)